



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Catalíticas de  
Compostos Formados por Óxido de Tungstênio e Pentóxido de Vanádio”**

**Aline Turini Bolsoni**

Tese apresentada à Faculdade de  
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da  
Universidade de São Paulo, como parte das exigências  
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:  
**Química.**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2011



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Catalíticas de  
Compostos Formados por Óxido de Tungstênio e Pentóxido de Vanádio”**

**Aline Turini Bolsoni**

Tese apresentada à Faculdade de  
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da  
Universidade de São Paulo, como parte das exigências  
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:  
**Química.**

*Orientador: Herenilton Paulino Oliveira*

RIBEIRÃO PRETO -SP

2011

## FICHA CATALOGRÁFICA

Bolsoni, Aline Turini

Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Catalíticas de Compostos Formados por Óxido de Tungstênio e Pentóxido de Vanádio.

Ribeirão Preto, 2011.

115p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Oliveira, Herenilton Paulino.

1. Óxido de Tungstênio. 2. Pentóxido de Vanádio. 3. Intercalação. 4. Catálise. 5. Oxidação.

*Agradeço, primeiramente, a Deus por me abençoar e  
iluminar durante esta caminhada.*

*Ao meu pai Sílvio, a minha mãe Antônia,  
e aos meus irmãos, Alessandra e Alisson.*

*Obrigada pelo amor, apoio, dedicação, segurança,  
confiança e incentivo necessários para a superação  
de todos os obstáculos da minha vida.*

*Ao Diones,  
que começou como namorado e terminou como marido,  
por estar sempre ao meu lado, me dando força, alegria e apoio,  
com amor, incentivo e paciência, sempre acreditando no meu trabalho.*

*Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira pela orientação,  
oportunidade, confiança e amizade dedicadas  
durante estes anos de trabalho.*

*A todos os companheiros que participaram do nosso grupo de pesquisa, em especial,  
Elídia, Glauciane, Greice, Jane Karla, João Paulo, Priscila, Thiago, Vânia, Wesley e Willian  
pela amizade, companheirismo, discussões, ajuda e momentos de descontração.*

## *Agradecimentos*

Ao Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP por ter permitido a execução deste trabalho. E aos seus docentes pela contribuição em minha formação acadêmica.

As Profas. Dras. Rogéria Rocha Gonçalves e Kátia Jorge Ciuffi pelas importantes sugestões e contribuições feitas no meu exame de qualificação.

Aos funcionários da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, em especial, Rodrigo e Lourivaldo, pela atenção, amizade e auxílio na realização das análises de MEV, DRX e TG.

A Profa. Dra. Marilda das Dores Assis, que gentilmente permitiu a utilização do cromatografo e a Joicy que auxiliou na realização de estudos de catálise.

Ao Gustavo, da Universidade de Franca, pelas discussões sobre as reações de catálise.

Aos amigos, colegas e familiares, Aline, Patrícia, Juliana, Tatiana, Vanessa, Nilson, Mariane, Andréia, Sandra, Diolino, Shirlei, Cícero, Carol, Dusolina, Solidéia, entre outros e a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

A realização deste trabalho tornou-se possível graças ao apoio financeiro concedido pela CAPES e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

# Índice Analítico

<i>Índice de Figuras</i> .....	<i>i</i>
<i>Resumo</i> .....	<i>iii</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>iv</i>
<b>I. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1 – Tungstênio</b> .....	<b>2</b>
I.1.a. - Xerogel de $WO_3 \cdot nH_2O$ .....	4
<b>I.2 – Vanádio</b> .....	<b>7</b>
<b>I.3. - Catálise</b> .....	<b>10</b>
I.3.a. – Catálise heterogênea.....	12
I.3.b. - Catalisadores suportados.....	13
I.3.a.1. Alumina.....	14
I.3.a.2. Sílica.....	16
I.3.a.3. Titânio.....	17
I.3.d. - Reações de oxidação de hidrocarbonetos.....	19
I.3.d.1. Cis-cicloocteno.....	20
I.3.d.2. Estireno.....	21
I.3.d.3. Ciclo-hexano.....	22
<b>II. OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
<b>III.1. Reagentes</b> .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
III.1.a. Principais reagentes utilizados.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>III.2. Métodos Experimentais</b> .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
III.2.a. Síntese do material híbrido $WO_3/CTAB/HDA$ .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.2.b. Síntese do material híbrido $V_2O_5/WO_3/CTAB/HDA$ .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.2.c. Síntese do composto $WO_3/AlO(OH) \cdot nH_2O$ .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.2.d. Síntese do composto $V_2O_5/WO_3/AlO(OH) \cdot nH_2O$ .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.2.e. Síntese do composto $WO_3/SiO_2$ .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.2.f. Síntese do composto $V_2O_5/SiO_2$ .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.2.g. Estudo da atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>III.3. Métodos de Caracterização</b> .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
III.3.a. Difração de Raios X (DRX).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.3.b. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.3.c. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.3.d. Análises Térmicas (TG/DTA).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.3.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.3.f. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.3.g. Voltametria Cíclica (VC).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
III.3.h. Cromatografia gasosa.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
<b>IV.1. Trióxido de Tungstênio hidratado</b> .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
<b>IV.2. Mateiral híbrido <math>WO_3/CTAB/HDA</math></b> .....	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
IV.2.a. Difração de Raios X.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>



IV.2.b. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.2.c. Análises Térmicas (TG).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.2.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>IV.3. Compósito V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/CTAB/HDA .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.3.a. Difração de Raios X.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.3.b. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.3.c. Análises Térmicas (TG).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.3.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>IV.4. Compósito WO<sub>3</sub>/AlO(OH)·nH<sub>2</sub>O .....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.4.a. Análises Térmicas (TG/DTA) .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.4.b. Difração de Raios X (DRX) .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.4.c. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.4.d. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.4.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.4.f. Voltametria Cíclica (VC).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>IV.5. Compósito V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/AlO(OH)·nH<sub>2</sub>O.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.5.a. Análises Térmicas (TG/DTA) .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.5.b. Difração de Raios X (DRX) .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.5.c. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.5.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>IV.6. Compósitos obtidos em matriz de sílica.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.1. Compósitos V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MTES e V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TEOS .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.1.a. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.1.b. Análises Térmicas (TG) .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.1.c. Difração de Raios X.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.1.d. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.2 Compósitos WO <sub>3</sub> /MTES e WO <sub>3</sub> /TEOS .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.2.a. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.3.b. Análises Térmicas (TG) .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.2.c. Difração de Raios X.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.6.2.d. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF).....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>IV.7. Atividade Catalítica.....</b>	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.7.a. Epoxidação do Cicloocteno .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.7.b. Epoxidação do Estireno .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
IV.7.c. Oxidação do Ciclo-hexano .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>V. CONCLUSÕES.....</b>	<b>25</b>
<b>VI. PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>28</b>
<b>VI. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>30</b>

# Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> - Minérios formados por tungstênio [3].....	3
<b>Figura 2</b> - Reações de condensação dos íons tungstato em solução aquosa. [1].....	4
<b>Figura 3</b> - Formação do gel $WO_3 \cdot nH_2O$ a partir do $H_2WO_4$ em solução aquosa (a) expansão da coordenação e (b) condensação. [11].....	6
<b>Figura 4</b> - Minérios formados por vanádio [18].....	8
<b>Figura 5</b> - Ilustração do processo de sinterização de partículas metálicas [30]. .....	14
<b>Figura 6</b> – Relação entre os vários tipos de “alumina” [30]. .....	15
<b>Figura 7</b> - Oxidação do estireno formando óxido de estireno, fenilacetaldéido e benzaldeído. ....	21
<b>Figura 8</b> - Estruturas cristalinas idealizadas do (a) $WO_3 \cdot 2H_2O$ , (b) $WO_3 \cdot H_2O$ , (c) $WO_3$ hexagonal, (d) estrutura tipo perovskita- $ReO_3$ e (e) $WO_3$ monoclinico [12]. .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 9</b> – Difratoograma de Raios X do xerogel $WO_3 \cdot H_2O$ . .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 10</b> – Espectro na região do infravermelho do xerogel $WO_3 \cdot H_2O$ . .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 11</b> – Análises térmicas do xerogel $WO_3 \cdot H_2O$ . .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 12</b> - Difratoogramas de Raios X do (a) xerogel $WO_3 \cdot H_2O$ e (b) WCH. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 13</b> - Espectro na região do infravermelho do (a) $WO_3 \cdot H_2O$ xerogel, (b) CTAB, (c) HDA e (d) WCH. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 14</b> – Análise termogravimétrica do material híbrido ternário WCH e na Figura inserida as curvas de TG do (a) CTAB e (b) HDA. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 15</b> - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra WCH com os aumentos (a) 1.30x, (b) 3.00x, (c) 5.00 e (d) $WO_3$ xerogel. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 16</b> - Difratoogramas de Raios X do (a) xerogel $V_2O_5/WO_3$ e (b) material híbrido VWCH. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 17</b> - Estrutura proposta para o material híbrido VWCH. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 18</b> - Espectros na região do infravermelho do (a) xerogel $V_2O_5/WO_3$ e (b) material híbrido VWCH. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 19</b> – Análise termogravimétrica do (a) xerogel $V_2O_5/WO_3$ e (b) material híbrido VWCH. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 20</b> - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do material híbrido VWCH com os aumentos (a) 1.30x, (b) 2.50x, (c) 5.00, (d) 1.000x da lateral, (e) 3.00x da lateral e (f) xerogel $V_2O_5/WO_3$ . ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 21</b> - Curvas termogravimétricas do compósito xerogel WAl. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 22</b> - Curvas termogravimétricas do gel $AlO(OH) \cdot nH_2O$ . ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 23</b> - Difratoogramas de Raios X do (a) compósito WAl, (b) $AlO(OH) \cdot nH_2O$ e (c) $WO_3 \cdot nH_2O$ xerogel. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 24</b> - Espectros de IV-TF do (a) compósito WAl, (b) $AlO(OH) \cdot nH_2O$ e (c) $WO_3 \cdot nH_2O$ xerogel. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 25</b> - Espectro na região do ultravioleta visível do compósito WAl. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 26</b> - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compósito WAl com aumentos de (a) 1.500x, (b) 10.000x, (c) 20.000x, (d) 30.000x, (e) 50.000x e (f) xerogel $WO_3$ . ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 27</b> - Mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia de raios X do compósito WAl. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 28</b> - Voltamogramas cíclicos do compósito WAl. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 29</b> - Voltamogramas cíclicos do $WO_3 \cdot nH_2O$ xerogel. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 30</b> – Análises Térmicas do compósito VWAl. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 31</b> - Difratoogramas de Raios X do (a) compósito VWAl, (b) $AlO(OH) \cdot nH_2O$ e (c) $V_2O_5/WO_3$ xerogel. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 32</b> - Espectros região do infravermelho do (a) compósito VWAl, (b) $AlO(OH) \cdot nH_2O$ e (c) $V_2O_5/WO_3$ xerogel. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 33</b> - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compósito VWAl com aumentos de (a) 1.500x, (b) 10.000x, (c) 20.000x, (d) 50.000x, (e) 100.000x e (f) xerogel de $V_2O_5/WO_3$ . ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 34</b> - Mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia de raios X do compósito VWAl. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 35</b> - Mecanismo da hidrólise do alcóxido utilizando catálise ácida [97]. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 36</b> - Mecanismo da hidrólise do alcóxido utilizando catálise básica [97]. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 37</b> – Difração de raios X da sílica obtida por (a) TEOS e (b) MTES. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
<b>Figura 38</b> – Espectros na região do infravermelho da matriz de sílica obtida com (a) TEOS e (b) MTES. ....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>

- Figura 39** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (a) das esferas do xerogel de  $\text{SiO}_2$  [17] e (b) do xerogel de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . ..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 40** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito VMTES com aumento de 2.500x à 25 °C, 120 °C, 250 °C e 500 °C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 41** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito VMTES com aumento de 5.000x à 25 °C, 120 °C, 250 °C e 500 °C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 42** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito xerogel VMTES aquecida a 250°C com ampliações de 5.000x, 10.000x e 50.000x. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 43** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito xerogel VMTES aquecida a 500°C com ampliações de 5.000x, 10.000x e 50.000x. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 44** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito VTEOS com aumento de 800x em à 25 °C, 120 °C, 250 °C e 500 °C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 45** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito VTEOS com aumento de 5.000x à 25 °C, 120 °C, 250 °C e 500 °C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 46** – Análise térmica dos compósitos (a) VMTES e (b) VTEOS. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 47** – Difratoograma de raios X dos compósitos (a) VMTES e (b) VTEOS e  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogel inserida na Figura. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 48** – Difratogramas de raios X do compósito VMTES aquecido a (a) 120 °C, (b) 250 °C e (c) 500°C. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 49** – Difratogramas de raios X do compósito VTEOS aquecido a (a) 120 °C, (b) 250 °C e (c) 500°C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 50** – Espectros na região do infravermelho dos compósitos (a)  $\text{V}_2\text{O}_5$  xerogel, (b) VMTES e (c) VTEOS. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 51** – Espectros na região do infravermelho dos compósitos VMTES a (a) 120°C, (b) 250°C e (c) 500°C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 52** – Espectros na região do infravermelho dos compósitos VTEOS a (a) 120°C, (b) 250°C e (c) 500°C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 53** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito WMTES com aumento de 10.000x, 30.000x e 100.000x a 25, 120, 250 e 500 °C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 54** - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do compósito WTEOS com aumento de 5.000x a 25, 120, 250 e 500 °C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 55** – Análise térmica dos compósitos (a) WMTES e (b) WTEOS. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 56** – Difratogramas de raios X dos compósitos (a) WMTES, (b) WTEOS e (c)  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 57** – Difratogramas de raios X do compósito WMTES a (a) 120 °C, (b) 250 °C e (c) 500°C. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 58** – Difratogramas de raios X do compósito WTEOS a (a) 120 °C, (b) 250 °C e (c) 500°C. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 59** – Espectros na região do infravermelho dos compósitos (a)  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (b) WMTES e (c) WTEOS. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 60** – Espectros na região do infravermelho dos compósitos WMTES a (a) 120°C, (b) 250°C e (c) 500°C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 61** – Espectros na região do infravermelho dos compósitos WTEOS a (a) 120°C, (b) 250°C e (c) 500°C. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 62** - Oxidação do cis-cicloocteno formando ciclooctenóxido. .... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 63** - Oxidação do ciclo-hexano formando ciclo-hexanona e ciclo-hexanol. **Erro! Indicador não definido.**

## Resumo

Métodos de síntese que viabilizam a obtenção de compósitos contendo xerogéis de óxido de tungstênio e de pentóxido de vanádio pelo método sol-gel foram investigados, bem como a caracterização e propriedades catalíticas nas reações de epoxidação destes materiais. Brometo de cetiltrimetilamina e hexadecilamina foram intercalados nos xerogéis de óxidos vanádio e de tungstênio formando compostos híbridos orgânico-inorgânico ternários. Estas moléculas foram usadas com o objetivo de aumentar a distância interlamelar e conferir caráter hidrofóbico nos compostos híbridos para que facilitasse o acesso dos substratos orgânicos quando utilizados como catalisadores nas reações de epoxidação. Os parâmetros de difração de raios X comprovam a intercalação, com aumento da distância interplanar. Observa-se uma variação na posição da banda M=O para maiores valores de energia devido à interação eletrostática entre as cargas positivas das espécies convidadas com densidade de carga negativa das ligações M=O. O xerogel de óxido de tungstênio e o compósito com xerogel de óxido de vanádio com óxido tungstênio foram dispersos em matrizes de óxido hidróxido de alumínio e de xerogel de óxido de silício. Foi observado que os modos vibracionais no infravermelho não sofreram variações significativas, indicando que pequenas distorções ocorrem quando os xerogéis dos óxidos estão dispersos, ou seja, há interações fracas entre os componentes, corroborando com os padrões de difração de raios X que mostram a manutenção da estrutura inicial dos óxidos. No caso dos compósitos contendo óxido de vanádio em sílica empregando metiltrietóxissilano, houve a formação de partículas esféricas de sílica recobertas por filmes de óxido de vanádio. No entanto, ao utilizar o tetraetilortossilicato como precursor, houve a manutenção da estrutura lamelar dos óxidos, mas não se observou a formação das partículas esféricas de sílica. As propriedades catalíticas destes materiais foram testadas em reações de oxidação do *cis*-cicloocteno, estireno e ciclohexano usando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), *terc*-butil hidroperóxido (*t*-BOOH) e ácido *meta*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA) como agentes oxidantes. De modo geral, os resultados obtidos são satisfatórios e estão de acordo com os resultados apresentados na literatura para sistemas similares, sugerindo uma aplicação potencial destes materiais como catalisadores em reações de epoxidação e oxidação.

## *Abstract*

Synthetic procedures based on sol-gel process were developed aiming produce xerogel composites of mixed oxides such as tungsten oxide and vanadium oxide, as well as their characterization and catalytic properties in epoxidation reactions. Cetyltrimethylamine bromide and hexadecylamine were intercalated into vanadium oxide and tungsten oxide xerogels resulting in ternary hybrid inorganic-organic compounds. These molecules were used in order to increase the interlamellar distance and confer hydrophobic character facilitating the substrate access in catalyzes epoxidation reactions. X ray diffraction patterns demonstrate the intercalation. It was verified the shift of the M=O vibrational mode towards higher energy region due to electrostatic interaction between positive charges of guest species with negative character of M-O bonding. Tungsten oxide and vanadium and tungsten mixed oxide xerogels were dispersed in oxohydroxy aluminum and silicon oxide matrices. No significant changes in the infrared vibrational modes were observed, suggesting that few distortions occur when xerogel materials are dispersed, due to weak interactions corroborating previous results. In the case of composites containing vanadium oxide and silica (methyltriethoxysilane as precursor), the final material is formed by sphere particles of silica covered with vanadium oxide film. However, when tetraethylorthosilicate was used as silica precursor, the lamellar structure of metal oxide is retained instead of spherical morphology. The catalytic properties of these materials were verified in oxidation of cis-cyclooctene, styrene, and cyclohexane using hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), *terc*-butyl hydroperoxide (*t*-BOOH), and chloroperoxybenzoic acid (*m*-CPBA) as oxygen donors. From a general point of view, the results are satisfactory and close with those found for similar systems, enabling them as catalysts for epoxidation and oxidation.

# *I. INTRODUÇÃO*

---

## ***1.1 – Tungstênio***

O elemento tungstênio, representado pelo símbolo W, é um metal de transição do grupo 6B da tabela periódica, considerado um dos elementos mais raros da crosta terrestre.

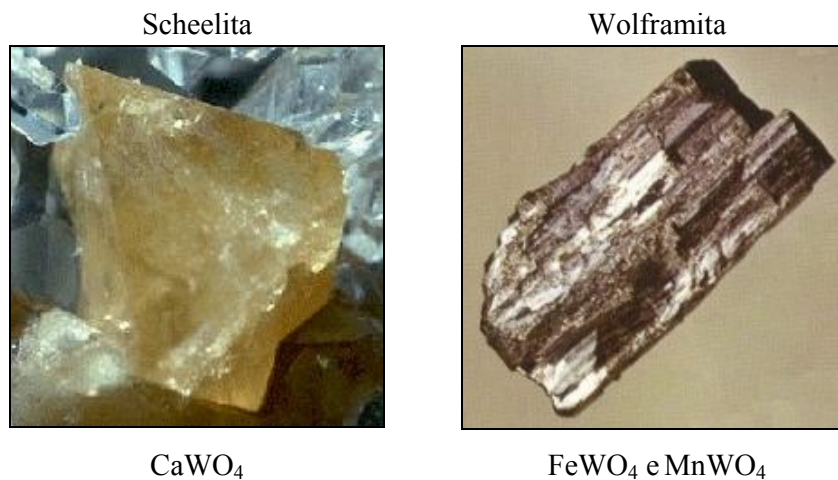
Os primeiros relatos sobre este elemento datam do início do século XVI. Em 1781 Carl W. Scheele e Torbern Bergman descobriram um novo ácido, obtido a partir da Scheelita (atualmente chamada de tungstenita -  $\text{CaWO}_4$ ), o que possibilitou a obtenção de um novo metal a partir deste ácido. Dois anos depois, os irmãos espanhóis José e Fausto d'Elhugar mostraram que o ácido obtido anteriormente era idêntico ao ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ). Conseguiram isolar o tungstênio por meio da redução com carvão vegetal, sendo-lhes creditada a descoberta deste elemento em setembro de 1783. No entanto, há relatos da utilização do óxido de tungstênio no reino do imperador chinês Kang-Hsi (1662-1722) como corante para porcelana (vermelho claro), sendo atualmente a mais rara e mais cara das porcelanas existentes [1].

O nome tungstênio dado a este elemento vem da palavra “Tungsten” que tem origem nos termos nórdicos *tung sten*, que significa rocha ou pedra pesada. Este termo era utilizado para designar o minério que hoje é conhecida como Scheelita, mas como foi isolado a partir do minério conhecido como Wolframita ( $\text{FeWO}_4$  e  $\text{MnWO}_4$ ), o elemento passou a ser chamado de Wolfram, o que originou a utilização do símbolo W para representá-lo. O nome Wolfram ainda é utilizado na literatura alemã e é reconhecido pela IUPAC, mas o que é utilizado internacionalmente é o nome Tungstênio [1].

Atualmente são conhecidos cerca de 20 minérios contendo tungstênio, mas os quatro principais são: Wolframita ( $\text{Fe,MnWO}_4$ ), Scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ), Ferberita ( $\text{FeWO}_4$ ) e Hubnerita ( $\text{MnWO}_4$ ), sendo que os dois primeiros possuem maior importância econômica, porque respondem pela maior quantidade de tungstênio produzida no mundo.

A Scheelita e a Wolframita formam séries isomórficas, pois se associam a outros elementos químicos constituindo diversos minérios diferentes. Na série das Wolframitas, a substituição do ferro e do manganês em diferentes proporções pode ocorrer da seguinte forma: quando o teor de Fe for inferior a 20 %, tem-se a Hubnerita ( $\text{MnWO}_4$ ); quando o teor de Fe variar de 20 % a 80 %, a Wolframita ( $\text{Fe,MnWO}_4$ ); e quando o teor de Fe for superior a 80 %, a Ferberita ( $\text{FeWO}_4$ ). Na Scheelita, o tungstênio pode ser parcialmente substituído por molibdênio, formando a série Scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) – Powellita  $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$  [2].

Alguns dos depósitos mundiais de minério de tungstênio estão localizados na Argentina, Austrália, Áustria, Bolívia, Brasil, Canadá, China, Coreia do Norte, Coreia do Sul, França, Espanha, Estados Unidos, Índia, Japão, Malásia, México, Mongólia, Nova Zelândia, Peru, Portugal, República Tcheca, Rússia, Suécia, Tailândia, Turquia e outros. No Brasil, os maiores depósitos de minério de Wolframita estão situados no Pará, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo, no entanto, os principais depósitos de scheelita estão localizados no nordeste brasileiro, pois é onde está a maior concentração deste minério no país, detendo a maior reserva nacional [2]. Alguns destes minérios estão ilustrados na Figura 1.



**Figura 1** - Minérios formados por tungstênio [3].

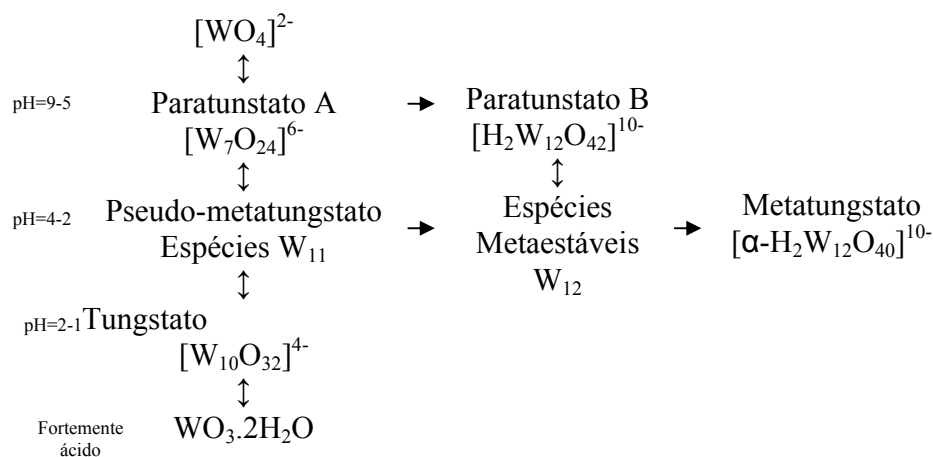
O uso comercial do tungstênio foi registrado pela primeira vez em 1868, quando Mushet empregou este metal para “endurecer” o aço através da produção de uma liga que formou o aço especial tungstênio-manganês. Já nos primeiros anos do século XX, ocorreu um grande desenvolvimento da sua aplicação industrial, devido à produção de filamentos de lâmpadas de incandescência, válvulas eletrônicas e eletrodos, além da sua aplicação na forma de carbeto de tungstênio ( $\text{W}_2\text{C}$  e  $\text{WC}$ ). Em 1926, foi patenteada na Alemanha uma liga com carbeto de tungstênio contendo até 10% de ferro, cobalto ou níquel. Uma segunda patente elevou a adição do cobalto entre 10-20%. Após este período, iniciou-se a era do metal duro, que ainda hoje é basicamente igual às composições originais [2]. Graças a estas propriedades, o tungstênio teve um papel significativo para os negócios políticos durante a Segunda Guerra Mundial. Portugal, como principal produtor europeu deste elemento, foi pressionado para liberar a exploração de suas jazidas do minério de wolframita. A resistência deste elemento a altas temperaturas e a sua capacidade de aumentar a resistência de ligas metálicas, tornava-o



uma matéria-prima importante para a indústria do armamento [4], além disso, são largamente utilizados na forma de carbeto de tungstênio, para revestir brocas de perfurações de solos em mineração, nas indústrias petrolíferas e da construção civil, além de ser muito usado em filamentos de lâmpadas incandescentes e como eletrodos para soldagens até os dias atuais.

O elemento tungstênio é resistente ao ataque de ácidos, bases e oxigênio, apresenta variação dos estados de oxidação entre +6 a +2 o que lhe confere uma grande variedade de estereoquímica, possibilitando assim a formação de clusters e espécies de múltiplas ligações [1], favorecendo assim uma grande gama de aplicações.

A combinação do tungstênio com oxigênio leva a formação do trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ), um óxido amarelo, solúvel em condições alcalinas, que da origem aos íons tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ). À medida que o tungstato entra em contato com ácidos, inicia-se a produção do "paratungstato A", um íon solúvel e metaestável ( $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ), que com o tempo se converte no ânion menos solúvel chamado de "paratungstato B" ( $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ ), como representado na Figura 2. A acidificação até atingir valores de pH entre 4 e 2 produz o ânion solúvel metatungstato ( $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ). Para ocorrer a formação do trióxido de tungstênio dihidratado ( $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) é necessário a acidificação do meio até pH 2-1 [1].



**Figura 2** - Reações de condensação dos íons tungstato em solução aquosa. [1]

### ***1.1.a. - Xerogel de $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$***

O óxido de tungstênio apresenta variação de cor reversível do branco ( $\text{W}^{+6}$ ) para o azul ( $\text{W}^{+5}$ ) em reações redox eletroquímicas, devido as suas propriedades electrocromicas. É possível a aplicação deste óxido na fabricação de dispositivos eletroquímicos, como *displays*,

janelas inteligentes, baterias catódicas, células de conversão de energia, células fotoquímicas, entre outros [5,6,7].

Os filmes de  $\text{WO}_3$  podem ser preparados por diferentes métodos, dentre eles: oxidação anódica, sol-gel, deposição de vapor químico e *etc* [8]. O método sol-gel é bem conhecido e muito empregado na preparação de uma grande quantidade de materiais inorgânicos e materiais híbridos orgânico-inorgânico, pois possibilita algum controle sobre a microestrutura e a homogeneidade das camadas, permitindo recobrir grandes áreas de matrizes inorgânicas, o que é necessário para a produção de janelas inteligentes e catalisadores [9,10].

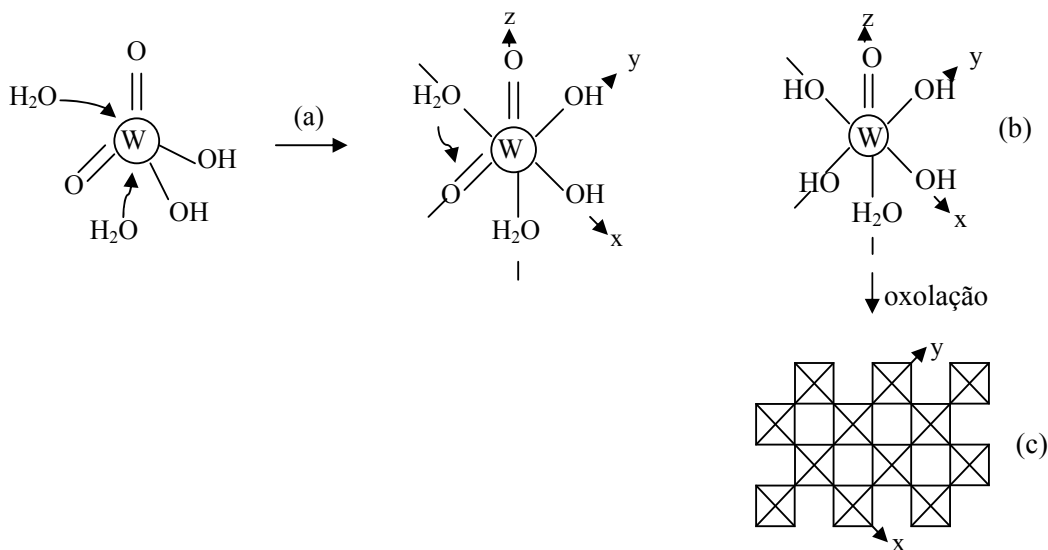
É possível a preparação do ácido tungstíco, com posterior formação do óxido de tungstênio empregando o método sol-gel a partir de diferentes procedimentos de síntese. Dentre estes procedimentos, o mais comum é a obtenção deste ácido a partir da acidificação de uma solução de tungstato de sódio por ácido clorídrico [8]. Também é possível obtê-lo pela formação de precursores moleculares estáveis a partir da reação do oxiclreto de tungstênio ( $\text{WOCl}_4$ ) com álcoois como o isopropanol, a partir da acidificação do tungstênio em pó com água oxigenada 30 % [9], ou pela acidificação do tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) utilizando uma resina de troca iônica na forma ácida, obtendo-se assim uma solução amarela clara de ácido tungstíco ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) que se polimeriza por um processo auto-catalítico formando o  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [11]

O óxido de tungstênio hidratado apresenta uma estrutura lamelar com espaçamento entre as camadas de aproximadamente 0,69 nm quando está na forma de óxido de tungstênio di-hidratado ( $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Após aquecimento a aproximadamente 100 °C, ele passa para a forma mono-hidratado ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), apresentando um espaçamento interlamelar em torno de 0,54 nm [11]. E, tanto a estrutura quanto o estado de hidratação do  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  lamelar dependem do procedimento experimental empregado na sua obtenção, desta forma, as suas propriedades electrocrômicas e electroquímicas podem ser otimizadas de acordo com a aplicação desejada. Kuti *et.al.* [12] descreveram a preparação dos óxidos  $\text{WO}_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  alterando apenas a concentração do ácido clorídrico utilizado durante a síntese, para a obtenção do  $\text{WO}_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$  empregou  $\text{HCl}$  3,0 mol.L<sup>-1</sup>, enquanto que a formação do  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ocorre na presença de  $\text{HCl}$  9,0 mol.L<sup>-1</sup>,

Outro procedimento de síntese para obtenção do óxido de tungstênio hidratado ( $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ) foi descrito por M. Figlarz e colaboradores [13]. Este óxido foi obtido a partir do tratamento térmico do  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a 120 °C e é formado pelo arranjo hexagonal das ligações do  $\text{WO}_6$  octaédrico no plano *001*. No entanto, a desidratação térmica deste óxido até a temperatura de 250 °C leva a uma transformação topotática das fases hidratadas do  $\text{WO}_3$

hexagonal, ocorrendo um empilhamento dos planos do  $\text{WO}_6$  octaédrico, formando fases hexagonais ao longo do eixo  $c$ . Esta forma hexagonal metaestável se transforma irreversivelmente em  $\text{WO}_3$  monoclinico quando aquecido a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  [11].

Os diferentes óxidos de tungstênio hidratados são constituídos por lamelas organizadas através das ligações W-O que formam uma espécie  $[\text{W-O}_6]$  octaédrica, com moléculas de água entre estas fases. A formação destas estruturas lamelares a partir de precursores aquosos pode ser explicada da seguinte forma: os óxidos hidratados são precipitados pela acidificação dos tungstatos ( $[\text{WO}_4]^{2-}$ ), em um valor de pH próximo do valor em que os precursores neutros ( $[\text{H}_2\text{WO}_4]^0$ ) são formados, o que leva a formação de espécies  $\text{W}^{\text{VI}}$  hexacoordenados através da adição nucleofílica de duas moléculas de água (Figura 3a). Uma molécula de água é ligada ao longo do eixo  $z$  oposto a ligação  $\text{W}=\text{O}$ , enquanto que quatro grupos OH estão no plano equatorial  $xy$  (Figura 3b). A oxolação nas direções  $x$  e  $y$  leva a formação do gel lamelar  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  amorfo ou das fases cristalinas do  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (Figura 3c) [11].



**Figura 3** - Formação do gel  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a partir do  $\text{H}_2\text{WO}_4$  em solução aquosa (a) expansão da coordenação e (b) condensação. [11]

Esta estrutura lamelar favorece a intercalação de diferentes espécies como íons  $\text{Li}^+$ , ou espécies de cadeias mais longas, como por exemplo, a anilina e alquilaminas, sem que ocorra modificação da sua estrutura original, mantendo sua integridade estrutural após a reação [14].

E a combinação deste óxido lamelar com componentes orgânicos leva a formação de materiais híbridos com as mais diversas funcionalidades, as quais não são encontradas em

cada componente separadamente. Essa combinação confere versatilidade ao material obtido em termos de composição, bem como propriedades ópticas, mecânicas e catalíticas [15].

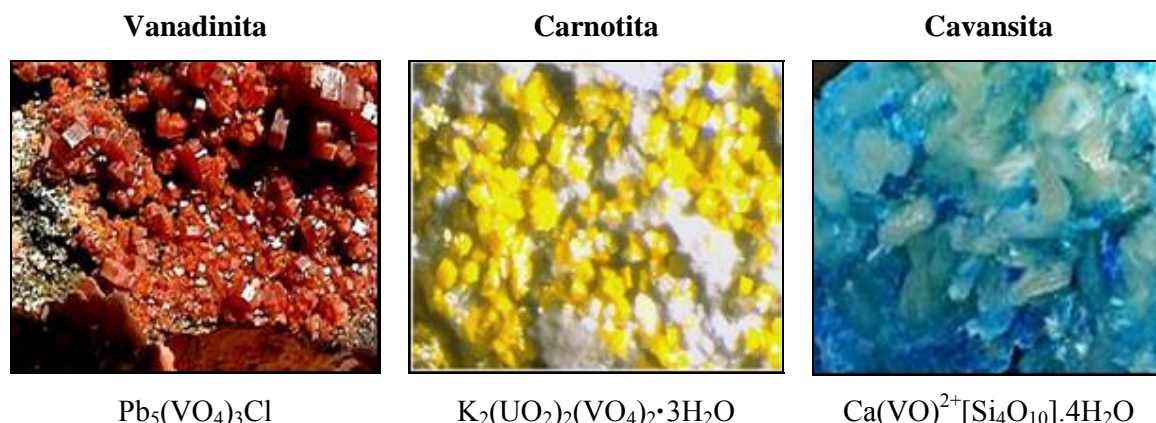
Óxido de tungstênio também é muito empregado como catalisador ou como promotor catalítico quando associado a outros óxidos de metais de transição. Há na literatura trabalhos que apresentam alguns sistemas contendo tungstênio atuando como catalisadores eficientes na oxidação de alcenos, que por sua vez, é um passo importante na síntese de intermediários e precursores de muitos produtos químicos importantes. Feng e colaboradores sintetizaram um catalisador contendo tungstênio que apresentou boa atividade (80 % de conversão) na epoxidação do *cis*-cicloocteno com  $H_2O_2$  como oxidante [16]. Barbosa *et. al.* apresentaram os resultados obtidos pela reação de epoxidação do estireno utilizando o compósito xerogel  $V_2O_5/WO_3/SiO_2$  como catalisador e iodozilbenzeno como oxidante. A epoxidação do estireno levou a formação do epóxido de estireno como produto majoritário (82 %), mas ocorreu também a formação do benzaldeído (9 %) e do fenilacetaldeído (5 %). [17].

## ***1.2 – Vanádio***

Foi o mineralogista espanhol Andrés Manuel Del Rio quem descobriu o vanádio, no México, em 1801, em um minério de chumbo. Primeiro denominou-o "pancromo", devido à semelhança de suas cores com as do cromo, depois de "eritrônio" devido à característica de seus sais adquirirem uma coloração vermelha quando aquecidos. Entretanto, o químico francês Hippolyte Victor Collet-Descotils questionou a descoberta alegando que o elemento encontrado tratava-se realmente do cromo impuro, provocando a retratação de Andrés Manuel Del Rio [1]. Em 1830, o sueco Nils Gabriel Sefström redescobriu o elemento em um óxido que encontrou enquanto trabalhava numa mina de ferro e deu-lhe o nome pelo qual é conhecido atualmente. O nome vanádio faz referência à deusa da beleza na mitologia Escandinava "Vanadis" devido à bela variação de cores que seus compostos apresentam. Mas, em 1831, Friedrich Woehler concluiu que este elemento se tratava do mesmo já descoberto em 1801 [1,18].

Apesar de ser um elemento abundante na natureza, ele não é encontrado na forma elementar, porém está presente em aproximadamente 152 minerais diferentes, entre os quais se destacam a vanadinita ( $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ), a carnotita ( $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ) e a cavansita ( $Ca(VO)^{2+}[Si_4O_{10}] \cdot 4H_2O$ ), que estão ilustradas na Figura 4 [19]. Além destes minerais, o vanádio também pode ser encontrado na bauxita, em minas de carvão, em óleos crus ou no

petróleo, além de rochas vulcânicas e argilas. Contudo, as maiores fontes de vanádio são os minérios magnetita e titanferrosos encontrados principalmente na Austrália, China, Rússia e África do Sul [18].



**Figura 4** - Minérios formados por vanádio [18].

A produção mundial anual de minérios contendo vanádio em 2009 foi de aproximadamente 45.000 toneladas e a produção mundial anual do metal foi de aproximadamente 7.000 toneladas (Fontes: DNPM-DIRIN e Mineral Commodity Summaries – 2009). Aproximadamente 80 % da produção deste metal são empregados na fabricação de aço [18]. Mais especificamente, é um elemento essencial na indústria aeroespacial devido a sua baixa densidade, força e resistência para operar a altas temperaturas, como exemplo, podemos citar a liga de titânio-alumínio-vanádio que é utilizada na fabricação de turbinas. Além disso, também é empregado na produção de aços inoxidáveis, que são utilizados como matéria-prima na produção de materiais cirúrgicos e ferramentas. Outras utilizações do vanádio incluem as indústrias de cerâmicas e equipamentos eletrônicos, além utilização dos seus sais como pigmento na indústria têxtil, cerâmica e de couro [18].

Um aspecto interessante no emprego industrial do vanádio é que, aproximadamente, 5 % da produção mundial é destinada à produção de catalisadores, os quais são utilizados em processos industriais, como na síntese do ácido sulfúrico [18]. Na área acadêmica, é facilmente constatado o interesse de vários grupos de pesquisa que estudam principalmente a sua aplicação para o armazenamento de energia e também como catalisadores eficientes em reações específicas como desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos [20,21,22].

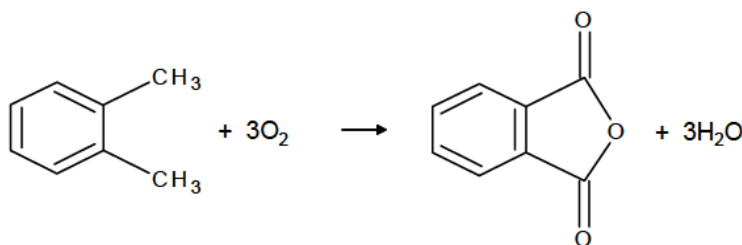
Como o vanádio apresenta atividade e seletividade catalítica elevada em reações de grande importância industrial, ele é muito empregado na área de catálise. A Tabela I resume alguns processos catalíticos industriais que utilizam óxidos de vanádio, dentre os quais

podemos citar processos importantes como: a fabricação do anidrido ftálico, de anidrido maleico e ácido sulfúrico [18].

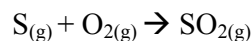
**Tabela I** - Processos catalíticos industriais utilizando óxidos de vanádio [18].

<i>Processo Industrial</i>	<i>Catalisador</i>
Oxidação de benzeno para anidrido maleico	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Oxidação do naftaleno pra anidrido ftálico	Óxidos V, Mo
Oxidação do o-xileno para anidrido ftálico	Óxidos V, Ti
Oxidação de SO <sub>2</sub> na produção do acido sulfúrico	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Desidrogenação oxidativa de alcanos	SiO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

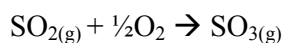
Como citado na tabela I, os catalisadores de pentóxido de vanádio são utilizados em diversas reações importantes. Como exemplo, podemos citar a produção do anidrido ftálico a partir do *o*-xileno utilizando este óxido como catalisador. Neste caso, o reagente no estado gasoso é misturado com ar (em excesso) e ambos são conduzidos a um reator aquecido a 550 °C que contém o catalisador. O contato da mistura de gases com o catalisador produz um gás composto de anidrido ftálico e água, como apresentado na reação abaixo. Em uma próxima etapa ocorre o resfriamento do gás produzido, levando a condensação e cristalização do anidrido ftálico. Com a recristalização, ele chega a apresentar uma pureza maior que 99,5 % [23].



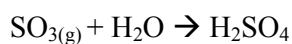
Outra aplicação importante do pentóxido de vanádio como catalisador é no processo de obtenção do trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) utilizado na produção do ácido sulfúrico. A síntese deste ácido é realizado em três etapas, na primeira ocorre a queima do enxofre na presença de ar, levando a formação do dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).



Em outra etapa, ocorre a oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> em uma reação catalisada por V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



E finalmente, o SO<sub>3</sub> gasoso é hidratado, produzindo assim o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



O catalisador empregado nesta síntese é o pentóxido de vanádio suportado em matriz inorgânica e a sua concentração varia entre 6 e 10 % em relação ao suporte [24].

Além disso, o pentóxido de vanádio hidratado ( $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ) possui estrutura lamelar que viabiliza a intercalação de diferentes espécies (aminas, polímeros, íons de metais alcalinos, porfirinas, etc) sem alterar a sua estrutura original após a reação de intercalação [25], o que direciona a maioria das aplicações do xerogel de pentóxido de vanádio como fonte de energia química e como catalisador. Uma das vantagens do xerogel é a possibilidade da substituição de moléculas de água por solventes orgânicos hidrofílicos. Estudos do comportamento catódico dos compostos de intercalação na forma de pó, filme e nanocompósitos como fonte de energia elétrica utilizando como ânodo o lítio merece atenção especial [26].

### ***1.3. - Catálise***

O impacto que os catalisadores promoveram no nosso cotidiano é importantíssimo. Hoje em dia, mais de 90 % de todos os produtos químicos industriais são produzidos com o auxílio de catalisadores, o que faz com que as indústrias de catalisadores estejam interconectadas com as indústrias químicas e petroquímicas [27]. A maioria dos catalisadores são produzidos em grande quantidade e como exemplo disto, podemos citar a polimerização de olefinas utilizando catalisadores metálicos. Esta reação segue a razão metal:polímero igual a 1kg:1.000.000kg por hora.

Em 1991, o valor total de combustíveis e derivados químicos obtidos por reações catalisadas ultrapassou os US\$ 900 bilhões. As vendas mundiais de catalisadores passou de 9,3 bilhões de dólares em 1998 para 12 bilhões em 2003 e estima-se que haverá um crescimento para 16,3 bilhões de dólares até 2012 [27].

Há diferentes registros que documentam a história da catálise. Um deles, datado do início do século XIX, diz que algumas reações químicas foram afetadas por quantidades mínimas de substâncias que não eram consumidas durante as reações. Observou-se, por exemplo, que traços de ácidos poderiam influenciar a hidrólise do amido e que baixas concentrações de íons metálicos poderiam acelerar a decomposição do peróxido de hidrogênio [28].

Alguns dos efeitos mais surpreendentes foram, no entanto, demonstrados pelos metais nobres platina e paládio. Michael Faraday demonstrou que uma “esponja” de platina era capaz

de sustentar a oxidação do etanol na fase vapor e o calor liberado tornava-a branca e quente. Entretanto, Johann W. Döbereiner, baseado na idéia de Faraday, descobriu que a platina poderia oxidar o hidrogênio, desenvolvendo então a primeira aplicação prática para este efeito, produzindo um dispositivo que atuava como uma “lâmpada” [28].

Jöns J. Berzelius, um cientista sueco, reconheceu uma “força” comum que governa diferentes produtos químicos e forneceu uma definição antecipada (1836) do que seria a catálise, escrevendo que: “poder catalítico significa que algumas substâncias são capazes de despertar afinidades entre os reagentes de uma determinada reação química por sua mera presença e não por afinidade” [28]. Outros cientistas como Sir Humphrey Davy e Wilhelm Ostwald trabalharam nos primeiros anos de 1800 descobrindo e propondo muitos outros conceitos para catálise. Outros, como Joseph Priestley e Johann W. Döbereiner estudaram em 1810 a oxidação de álcoois com Pt como catalisador, enquanto que Louis J. Thenard (1813) estudou a decomposição da  $\text{NH}_3$ . Em 1838, Frékéderic Kuhlmann patenteou um processo de oxidação da amônia utilizando Pt como catalisador. Ele e outros cientistas da época apreciaram a estratégia devido a necessidade de produtos a base de nitratos, empregados na produção de explosivos que eram utilizados em guerras, evitando assim a dependência da importação destes produtos de outros países [27].

Muitas questões fundamentais da ciência, processos químicos e eventos globais em geral atrasaram a comercialização destas invenções até 1906, apesar de reações catalisadas serem praticadas em grande escala pela natureza, na forma de digestão, fermentação e muitos outros processos enzimáticos. Com base nestes registros podemos citar alguns dos primeiros processos químicos que ocorrem na presença de catalisadores:

- a produção de cloro registrada em 1875 a partir do  $\text{HCl} + \text{O}_2$  utilizando  $\text{CuCl}_2$  como catalisador;
- ácido sulfúrico produzido em 1875 com  $\text{V}_2\text{O}_5$  como catalisador;
- produção de ácido nítrico catalisada pela Platina em 1904;
- síntese de  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  em 1905, produzido em larga escala pela BASF em 1910 (Método de Haber);
- síntese do metanol desenvolvida pela BASF em 1923 com  $\text{ZnO-Cr}$  como catalisador;
- síntese Fischer-Tropsch para a comercialização de combustíveis sintéticos em 1930 como uma alternativa para o processamento de derivados do petróleo [27].

Atualmente, a definição aceita sobre o que é um catalisador pode ser descrita da seguinte maneira: catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de equilíbrio de uma reação química, sem sofrer nenhuma alteração química permanente [28].



### ***I.3.a. – Catálise heterogênea***

É possível classificar os sistemas catalíticos em duas categorias distintas: quando a interação substrato:catalisador ocorre homogeneamente em ambos (catalisadores e reagentes) na mesma fase são chamados de catalisadores homogêneos, e podem ser:

- na fase gasosa, como por exemplo, quando o óxido de nitrogênio catalisa a oxidação do ácido sulfúrico;
- na fase líquida, que ocorre quando ácidos ou bases catalisam a mutarrotação da glicose [28].

Por outro lado, são chamados catalisadores heterogêneos quando há um limite de fase que separa o reagente do catalisador. A catálise heterogênea é, portanto, um fenômeno superficial que ocorre entre as moléculas de um determinado reagente e sítios catalíticos expostos. Várias combinações de fases podem ocorrer, como ilustrado na Tabela II.

**Tabela II** - Combinação de fases para catálise heterogênea [28].

<b><i>Catalisador</i></b>	<b><i>Reagente</i></b>	<b><i>Exemplo</i></b>
Líquido	Gás	Polimerização de alcenos catalisada por ácido fosfórico
Sólido	Líquido	Decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por ouro
Sólido	Gás	Síntese da amônia catalisada por ferro
Sólido	Líquido + Gás	Hidrogenação do nitrobenzeno para anilina catalisada por paládio

A catálise heterogênea é um componente vital da indústria química e está envolvida em aproximadamente 90 % dos processos de manufatura de produtos químicos atualmente em uso [29]. No entanto, a habilidade de uma substância atuar como catalisador em um sistema específico depende de sua natureza química. A escolha de um catalisador heterogêneo depende das propriedades químicas específicas presente na superfície do mesmo. A Tabela III apresenta uma classificação superficial de sólidos que atuam como catalisadores heterogêneos, divididos em grupos, com relação as suas habilidades catalíticas.

**Tabela III** - Classificação dos catalisadores heterogêneos. [28]

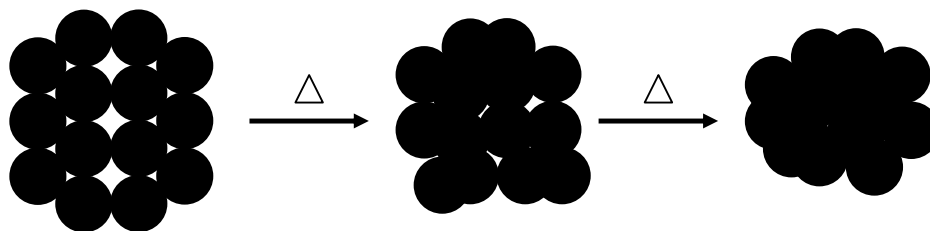
<i>Classe</i>	<i>Funções</i>	<i>Exemplos</i>
Metais	hidrogenação, desidrogenação, oxidação	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos semicondutores	oxidação, desidrogenação	NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>
Óxidos isolantes	desidratação	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO
Ácidos	polimerização, isomerização, alquilação	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

A Tabela III mostra que metais de transição são bons catalisadores especialmente para reações que envolvem hidrogênio e hidrocarbonetos, pois estas substâncias são adsorvidas na superfície dos metais, favorecendo assim a reação. Desta forma, a maioria dos óxidos metálicos são excelentes catalisadores nas reações de oxidação pois interagem com o oxigênio e outras moléculas. Outros óxidos como a alumina, a sílica e o óxido de magnésio não interagem muito com o oxigênio, mas adsorvem facilmente moléculas de água e podem ser usados como catalisadores em reações de desidratação.

### ***1.3.b. - Catalisadores suportados***

Considerando que a velocidade de uma reação catalisada pode ser proporcional a área superficial da fase ativa, os catalisadores mais eficientes são aqueles que apresentam grandes porcentagens de espécies ativas expostas ao meio reacional [30].

Para maximizar a superfície ativa de um catalisador, é necessário tornar as partículas tão pequenas quanto possível e aumentar a quantidade de átomos que estão na superfície (dispersão ou fração exposta). Uma maneira de melhorar isto é utilizá-lo na forma de pó, contudo, procedimentos que exigem aquecimento, podem levar a sinterização do mesmo, formando assim partículas cada vez maiores, resultando em um material com menor área superficial ativa e, conseqüentemente, tornando o catalisador metálico menos eficiente. Este processo de sinterização é mais efetivo quando partículas vizinhas estão em contato umas com as outras, como mostrado na Figura 5.



**Figura 5** - Ilustração do processo de sinterização de partículas metálicas [30].

Uma maneira mais efetiva de diminuir este processo é fixar a espécie cataliticamente ativa na superfície de um suporte inerte e estável a altas temperaturas. Os catalisadores de óxidos metálicos suportados são preparados quando o componente ativo do catalisador é depositado sobre outro óxido que atuará como suporte [31].

O catalisador de platina (na forma de pó), por exemplo, sofre sinterização em temperaturas menores que 100 °C, mas quando o metal é colocado em um suporte, como a alumina (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o processo de sinterização não é observado em temperaturas menores que 500 °C [30].

A presença destas matrizes apresenta algumas vantagens, tais como: o catalisador pode ser manipulado com facilidade e segurança, possibilitando sua utilização em uma variedade de reatores, além do aumento da área superficial, mantendo separados os sítios ativos, isto promove um maior contato dos substratos com a superfície do catalisador, possibilitando um aumento da resistência elétrica e térmica do mesmo [28].

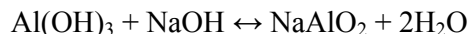
Há muitos e variados tipos de materiais que são usados como suporte de catalisadores, os materiais mais comuns são os óxidos inorgânicos como a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a sílica (SiO<sub>2</sub>) e o óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Abaixo segue uma pequena descrição das propriedades de cada um destes materiais utilizados como suporte.

### ***1.3.a.1. Alumina***

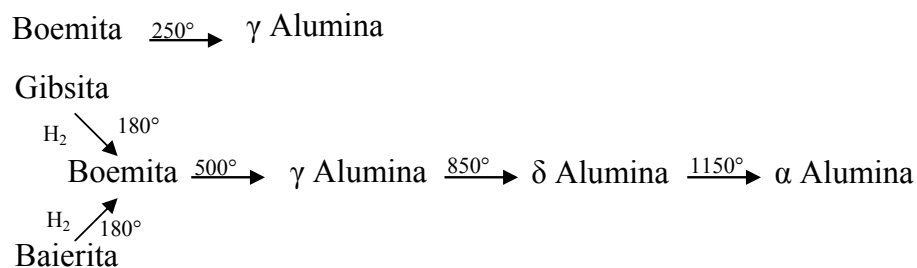
Várias espécies são conhecidas como alumina, mas elas diferem umas das outras na composição química e na estrutura cristalina. Segundo Brown *et. al.* [32] a alumina é encontrada na crosta terrestre nos minerais de aluminossilicatos como a bauxita. A bauxita é encontrada principalmente na China, Brasil e Guiana. Sua principal fonte de obtenção é através do processo Bayer [33].

O processo Bayer foi desenvolvido por Karl Josef Bayer em 1888, e por ser econômico, é o principal processo industrial de produção de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Consiste na

moagem da bauxita e reação do hidróxido de alumínio obtido a partir da bauxita, com um solução aquosa quente de hidróxido de sódio, o que permite a separação deste componente na forma de aluminatos de sódio solúveis, como representado pela reação abaixo [33].



Como os outros componentes da bauxita não se dissolvem, podem ser preparados por filtração. A próxima etapa consiste no resfriamento desta solução e o hidróxido de alumínio precipita-se na forma de um sólido branco. A perda de moléculas de água destes hidróxidos originam a boemita  $\text{AlO(OH)}$  e após completa desidratação obtém-se a  $\alpha$  alumina [30]. No entanto, a desidratação térmica da boemita leva a formação das aluminas de transição. Podemos citar como aluminas de transição a  $\gamma$ -alumina (espinélio cúbico),  $\delta$ -alumina (tetragonal ou ortorrômbica),  $\theta$ -alumina (monoclínica),  $\eta$ -alumina (uma segunda fase cúbica),  $\kappa$ -alumina (ortorrômbica),  $\chi$ -alumina (cúbica),  $\beta$ -alumina (hexagonal) e a  $\alpha$ -alumina que é a fase romboédrica termodinamicamente estável. Dentre estas estruturas, as mais comuns são a  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\alpha$  [34]. A Figura abaixo representa as temperaturas aproximadas das transições entre estas espécies.



**Figura 6** – Relação entre os vários tipos de “alumina” [30].

Os óxidos hidróxidos de alumínio, especialmente a boemita, apresentam propriedades interessantes. São particularmente bons para a formação de suportes granulados, e também promovem a formação de superfícies porosas para a adesão de catalisadores não porosos como metais e cerâmicas [30].

Como exemplo, podemos citar o trabalho de Eon e Aguilar [35], que prepararam catalisadores de óxido de vanádio suportado em boemitas, os quais foram obtidos por síntese hidrotérmica a 120 °C e 200 °C. O catalisador preparado a 120 °C apresentou uma área superficial maior e diâmetro dos poros menor do que a boemita preparada a 200 °C, o que possibilita uma melhor atuação do primeiro material como catalisador. Ricci. G.P. *et.al.* [10] descreveram a síntese de catalisadores de ferro suportados em boemita utilizando o método

sol-gel. Os materiais obtidos mostraram-se promissores como catalisadores heterogêneos em reações de oxidação de hidrocarbonetos como o *cis*-cicloocteno e o ciclo-hexano.

A  $\gamma$ -alumina, obtida antes da desidratação total da boemita, apresenta alta área superficial que varia entre  $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , com o volume dos poros entre 0,5 e  $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e boa resistência mecânica, o que permite a sua utilização como suporte em reações de catálise [30].

A  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma célula unitária com 160 íons, com oito vacâncias catiônicas ordenadas, e tanto a célula unitária tetragonal quanto a ortorrômbica podem ser representadas como  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estudos mostram que a fase tetragonal é obtida a partir da boemita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) enquanto que a célula unitária ortorrômbica normalmente é obtida por oxidação térmica [34].

A alumina-alfa se cristaliza no sistema romboédrico, de fórmula genérica  $\text{M}_2\text{O}_3$ , denominado “estrutura tipo coríndon”. Esta estrutura é formada por um empacotamento hexagonal de íons oxigênio com íons alumínio ocupando interstícios octaédricos, com número de coordenação igual a 6. Como a valência do alumínio é 3, cada íon oxigênio tem quatro íons alumínio adjacentes. A célula unitária é então formada por duas fórmulas unitárias ( $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [34].

### ***1.3.a.2. Sílica***

A sílica é produzida pela reação de um metassilicato alcalino ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) com um ácido. Os grupos silanóis formados se condensam, formando siloxanos poliméricos que levam a formação de um material amorfo composto por partículas esféricas de  $\text{SiO}_4$  com simetria tetraédrica não ordenada. O aquecimento deste material em torno de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  remove somente as moléculas de água adsorvidas, formando o material conhecido como sílica gel. Este gel apresenta uma área superficial entre  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e a secagem rápida deste material promove um aumento do volume dos poros, com uma melhor distribuição dos mesmos.

A sílica coloidal, com partículas medindo entre 10 nm e 500 nm, pode ser obtida a partir da hidrólise de um tetraetóxissilano em meio aquoso. Neste caso, a morfologia das partículas depende das propriedades químicas do alcóxido utilizado, além das condições do meio reacional. Quando a síntese é realizada em baixas temperaturas e alta concentração de amônia obtém-se partículas grandes e irregulares, mas quando a concentração do alcóxido é baixa ocorre à produção de partículas esféricas menores [30].

Em um trabalho publicado em 2008, Oliveira H.P. [17] e colaboradores descreveram a preparação de esferas de sílica utilizando o processo de Stöber adaptado para a obtenção materiais contendo esferas de sílica recobertas por xerogel de óxidos metálicos como vanádio e tungstênio, que atuaram como catalisadores eficientes em reações de oxidação do estireno.

### ***1.3.a.3. Titânio***

O  $\text{TiO}_2$  geralmente é preparado a partir da hidrólise de sais de titânio. Pode ser obtido em duas formas cristalinas distintas, a rutila e a anatase. A obtenção destas diferentes fases depende da temperatura empregada no momento da preparação. A anatase é mais estável nas temperaturas que são normalmente utilizadas em reações de catálise, o que a torna o suporte de titânio mais comum. A área superficial da anatase é aproximadamente de  $40\text{-}80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , o diâmetro dos poros é em torno de 50 nm. Este óxido difere da sílica e da alumina por ser um semicondutor, fato que possibilita seu uso em reações fotocatalíticas heterogêneas. Além disso, as espécies  $\text{Ti}^{4+}$  presentes na superfície são facilmente reduzidas a  $\text{Ti}^{3+}$  na presença de agentes redutores, causando mudanças no caráter do suporte [30].

Uma vez que as partículas foram ancoradas no suporte, este pode influenciar a atividade do catalisador. As alterações observadas são provocadas pela interação metal-suporte e podem ser fracas ou não, dependendo da força na qual as partículas do metal estão ancoradas na matriz, por exemplo, o suporte pode modificar o caráter eletrônico das partículas do catalisador, afetando as características de adsorção dos sítios ativos. Óxidos como sílica, alumina e magnésio exercem uma fraca influência no metal, apresentando assim uma interação fraca suporte-metal. Zeólitas exercem uma interação suporte-metal média enquanto que suportes metálicos exibem interações metal-suporte forte [30].

Neste contexto, há inúmeras características físicas que são importantes para que haja um bom desempenho do catalisador suportado, dentre elas: resistência mecânica, densidade, tamanho, volume e distribuição dos poros, além de tamanho e formato das partículas. Catalisadores suportados altamente porosos apresentam baixas densidades, e baixa resistência mecânica, podendo quebrar-se, levando a formação de partículas menores. Por outro lado, quando há um aumento da resistência, há uma diminuição do tamanho dos poros. Desta forma, as características de um catalisador devem ser escolhidas de maneira a otimizar o seu desempenho [30].

Como observado anteriormente, óxidos metálicos suportados são geralmente mais empregados como catalisadores do que os óxidos não suportados. No entanto, a preparação de catalisadores não suportados, como materiais híbridos formados por uma matriz inorgânica (óxidos metálicos) e moléculas orgânicas (polímeros, agentes tensoativos, entre outros), apresentam vantagens e desvantagens quando comparados aos materiais convencionais como zeólitas, aluminas, sílicas e outros materiais inorgânicos.

Diversas propriedades destes materiais inorgânicos convencionais são importantes, tais como: a acidez, estabilidade térmica, o impacto ao meio ambiente, o custo de fabricação, bem como a seletividade a produtos específicos durante as reações de catálise. Já nos materiais híbridos é difícil induzir uma forte acidez, apresentam menor estabilidade térmica, os poros geralmente colapsam em temperaturas entre 300 e 500 °C, as sínteses envolvidas são mais complexas e ambientalmente problemáticas. Mas, mesmo com todos estes inconvenientes, há um grande interesse no desenvolvimento de materiais híbridos para utilização como catalisadores, pois é possível funcionalizar os poros dos materiais híbridos, ajustando o tamanho dos mesmos a necessidade do substrato utilizado. E para acrescentar, a presença de moléculas orgânicas terminais e voláteis como a água, álcool e a piridina em estruturas rígidas como óxidos de metais de transição formam materiais híbridos úteis na conversão de moléculas insaturadas [36].

Apesar do interesse no desenvolvimento de sistemas híbridos para catálise, poucos estudos são apresentados nesta área. O primeiro estudo de catálise utilizando polímeros de coordenação nanoporosos foi relatado em 1994 por Fujita e colaboradores [37]. Eles desenvolveram um polímero lamelar de coordenação relativamente simples contendo Cd e 4, 4'-bipiridina e o testaram como catalisador em reações de cianosilação de aldeídos. Os resultados obtidos neste estudo apresentaram rendimentos em torno de 40 % para a cianosilação do 2-metil-benzaldeído e 19 % para o 3-metil-benzaldeído. Tanski e Wolczanski [38] testaram vários polímeros de coordenação à base de titânio como catalisadores para a polimerização de etileno e propileno, os quais demonstram atividade catalítica. Mais recentemente Gonçalves I.S. e colaboradores [39] apresentaram a síntese de um material híbrido contendo óxido de molibdênio e bipiridina, o qual mostrou ser um catalisador ativo, estável e altamente seletivo para reações de epoxidação do *cis*-cicloocteno com *t*-BOOH como oxidante.

### ***1.3.d. - Reações de oxidação de hidrocarbonetos***

A oxidação parcial de alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos normalmente envolvem a utilização de catalisadores metálicos. Este tipo de reação é umas das mais importantes na produção de compostos de alto valor agregado a partir de derivados do petróleo. Os métodos de síntese empregados geralmente consomem grandes quantidades de energia, produzem resíduos contaminantes, além de apresentar baixa seletividade em alguns casos, o que leva a produção de produtos indesejados. Assim, há vários pesquisadores envolvidos no desenvolvimento de métodos de síntese alternativos que sejam mais eficientes, como por exemplo, a utilização de oxidantes menos agressivos e catalisadores que possam ser utilizados diversas vezes [40].

Suslick e colaboradores [41] desenvolveram algumas enzimas que levam a oxidação de hidrocarbonetos facilmente, entretanto, o desenvolvimento de catalisadores que imitam alguns sistemas biológicos ainda são escassos. Por outro lado, a transferência de oxigênio de um oxidante para um substrato orgânico utilizando sistemas porfirínicos ou modelos relacionados está bem definida [42], no entanto, a utilização de materiais contendo metais em sistemas não porfirínicos tem atraído a atenção de vários pesquisadores. Podemos citar materiais a base de sílica mesoporosa incorporadas com cátions metálicos como cobre [10], além de esferas de sílica que atuam com suporte para óxidos metálicos como o pentóxido de vanádio e óxido de tungstênio [17], como também materiais a base de alumina contendo cátions de metais de transição como íons Ferro<sup>III</sup>, empregados na epoxidação do *cis*-cicloocteno e oxidação do ciclo-hexano [43], entre outros.

Mais especificamente, complexos contendo tungstênio tem sido extensamente estudados para este fim. E. Iglesia e colaboradores [44] desenvolveram um catalisador contendo óxido de tungstênio suportado em alumina, sílica e óxido de estanho visando a desidratação catalítica do 2-butanol, enquanto M. Houalla *et.al.* [45] apresentaram a atividade catalítica do óxido de tungstênio suportado em alumina na reação de desidratação do 2-propanol. Y. Yan *et.al.* [46] sintetizaram um complexo com espécies peroxotungstênio usado na oxidação catalítica dos seguintes substratos: ciclo-hexeno, ciclo-hexanol, ciclo-hexanona e óxido ciclo-hexeno visando a obtenção do ácido adípico.

Reações de oxidação de alcenos, por exemplo, podem seguir três rotas reacionais diferentes. Uma leva a formação de epóxidos e é geralmente favorecida quando se utiliza hidroperóxidos como fonte de oxigênio em condições reacionais brandas, já as outras rotas



ocorrem quando as reações são realizadas a altas temperaturas levando a oxidação do alceno a cetonas e aldeídos ou produtos como dióxido de carbono e água. Dentre os substratos orgânicos empregados nestas reações, os epóxidos são compostos obtidos por oxidação catalítica de olefinas. Epóxidos são importantes na indústria química, por serem intermediários estratégicos para a obtenção de alcoóis, ésteres e aldeídos, os quais apresentam diversas aplicações nas indústrias química, agroquímica e farmacêutica [47,48]. Desta forma podemos dizer que reações de epoxidação são uma das transformações mais comuns e importantes sofridas pelos alcenos. O uso de materiais contendo metais de transição como catalisadores para reações de oxidação e epoxidação de hidrocarbonetos como *cis*-cicloocteno, estireno e ciclo-hexano tem sido um tema de grande interesse, juntamente com a utilização de oxigênio molecular, peróxido de hidrogênio e *terc*-butil hidroperóxido como agentes oxidantes.

### ***1.3.d.1. Cis-cicloocteno***

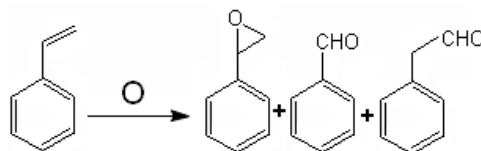
Este substrato é frequentemente empregado como modelo para reações de epoxidação. Normalmente, apenas o seu epóxido correspondente é produzido, sem nenhum vestígio da formação de alcoóis ou cetona. Este comportamento é justificado pela baixa estabilidade das espécies intermediárias necessárias para uma possível conversão do substrato em outros produtos.

Por ser muito reativo, este hidrocarboneto é facilmente oxidado, o que o torna mais estável e mais fácil de investigar quando comparado a outros epóxidos. Por estas características, ele é muito utilizado para avaliar a atividade catalítica dos mais diversos tipos de materiais, desde metaloporfirinas até materiais híbridos, sendo considerado como “substrato diagnóstico” nos estudos de oxidação catalítica.

Trabalhos utilizando compostos contendo tungstênio como catalisadores em reações de epoxidação do *cis*-cicloocteno com peróxido de hidrogênio como oxidante foram publicados. Feng e colaboradores mostraram em 2008 a propriedade catalítica do composto  $\text{WO}_2\text{Cl}_2(\text{OPh}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  na epoxidação do *cis*-cicloocteno utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante, obtendo 83 % de conversão após 6 horas de reação [16].

### 1.3.d.2. Estireno

Em relação à oxidação do estireno (Figura 7), três tipos de produtos podem ser formados: óxido de estireno, fenilacetaldeído e benzaldeído.



**Figura 7** - Oxidação do estireno formando óxido de estireno, fenilacetaldeído e benzaldeído.

O óxido de estireno é um importante intermediário orgânico na síntese de produtos químicos finos e na indústria farmacêutica. Este óxido é tradicionalmente produzido pela epoxidação do estireno, utilizando quantidades estequiométricas de perácidos como agente oxidante. Perácidos, no entanto, são muito caros, difíceis de manusear, não seletivos para a formação do epóxido e levam a formação de muitos produtos indesejáveis. Devido a estes fatores, métodos catalíticos para epoxidação do estireno com oxidantes limpos são muito investigados [49].

O benzaldeído é um importante intermediário para a produção de perfumes, produtos farmacêuticos, corantes e agrotóxicos. É produzido comercialmente como um subproduto da oxidação do tolueno ao ácido benzóico. Também pode ser produzido pela hidrólise do diclorometilbenzeno. No entanto, este processo fornece benzaldeído com a contaminação de cloro, o que não é adequado para a produção de perfumes e produtos farmacêuticos [50]. Desta forma, vários estudos estão sendo realizados com o objetivo de desenvolver métodos de síntese que levem a formação de benzaldeído a partir do estireno.

Comparando a seletividade dos produtos obtidos pela reação de epoxidação do estireno, a do benzaldeído é maior. Isto possivelmente ocorre graças ao ataque nucleofílico do agente oxidante ao óxido de estireno, que é formado inicialmente durante a reação e depois quebrado por um intermediário hidroperoxiestireno, sendo assim, a formação do benzaldeído pode ser facilitada pela quebra direta da ligação dupla do estireno via mecanismo radicalar. Entretanto, a formação do ácido benzóico a partir da oxidação do benzaldeído também é possível [21]. Assim, podemos concluir que mesmo formando três diferentes produtos, o grande interesse neste tipo de reação está no fato que os produtos obtidos a partir da epoxidação do estireno são largamente empregados como matéria prima em diferentes processos industriais.

### ***1.3.d.3. Ciclo-hexano***

Atualmente, a oxidação do ciclo-hexano é realizada empregando sais de cobalto como catalisador, oxigênio molecular e temperaturas em torno de 150 °C, esta reação apresenta um rendimento de conversão em torno de 4 % e seletividade de 85 % de ciclo-hexanona e ciclo-hexanol [51], e é responsável pela produção mundial de cerca de  $2,8 \cdot 10^6$  toneladas da mistura de ciclo-hexanona e ciclo-hexanol também chamada de óleo KA (*ketone-alcohol*).

Em uma segunda etapa, esta mistura reage com  $\text{HNO}_3$  formando o ácido adípico (ácido hexanodíico), que de um ponto de vista comercial é o mais importante de todos os ácidos dicarboxílicos alifáticos, apresentando uma produção anual em torno de 1,8 milhões de toneladas. O seu principal uso está relacionado com a manufatura do nylon-6 e nylon-6,6, um polímero formado pela reação do ácido adípico com 1,6 hexametilenodiamina.

Este polímero, descoberto por W.H. Carothers da Du Pont Company no início de 1930, tem recebido muito destaque por ser um dos materiais mais importantes utilizados na fabricação de fibras sintéticas. Com a posterior introdução de outros polímeros como poliéster, acrílicos e outras fibras poliamidas, a participação do nylon-6 e nylon-6,6 diminuiu, mas a versatilidade do ácido adípico tem proporcionado um ritmo de crescimento estável ao longo das últimas três décadas. Isso, juntamente com os altos padrões de qualidade exigidos para os processos de polimerização e transformação das fibras, tem possibilitado outras aplicações do ácido adípico, como por exemplo, na produção de resinas, plásticos, espumas e também, de conservantes [52]. Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes em temperaturas amenas e apresentem bons rendimentos e seletividade na reação de oxidação do ciclo-hexano é um grande desafio para os pesquisadores e para a indústria atualmente.

Durante a realização deste trabalho foram sintetizados e estudados alguns materiais formados por tungstênio, vanádio, alumina, sílica e agentes tensoativos empregando o método sol-gel como método de síntese. Os materiais obtidos foram caracterizados por várias técnicas, com o intuito de obter informações sobre a estrutura, morfologia e suas propriedades catalíticas.

Com o objetivo de facilitar a leitura e a análise dos resultados obtidos, esta tese foi dividida em capítulos. Os próximos capítulos não terão uma introdução formal, contudo, aspectos teóricos serão discutidos no capítulo de Resultados e Discussões quando necessário.

## *II. OBJETIVOS*

---

O presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de procedimentos de síntese e o estudo das propriedades dos compósitos xerogel de óxido de tungstênio hidratado e pentóxido de vanádio hidratado. Mais especificamente:

- desenvolver procedimentos de síntese empregando o método sol-gel para a preparação de compósitos formados por xerogel de óxido de tungstênio e pentóxido de vanádio suportados em matrizes inorgânicas de óxido hidróxido de alumínio e sílica gel para disponibilizar de forma mais efetiva os sítios ativos dos óxidos empregados. Além disso, sintetizar um material híbrido orgânico-inorgânico intercalado com o agente tensoativo brometo de cetiltrimetilamina (CTAB), visando aumentar o espaçamento interlamelar e a amina primária hexadecilamina (HDA) para aumentar o caráter hidrofóbico do sistema, favorecendo o acesso dos substratos orgânicos em reações de catálise.

- investigar as propriedades estruturais, térmicas e morfológicas dos compósitos sintetizados.

- avaliar a atividade catalítica dos compósitos descritos acima, em reações oxidativa de hidrocarbonetos (*cis*-cicloocteno, estireno e ciclo-hexano) usando os oxidantes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *m*-CPBA e *t*-BOOH.

---

## V. CONCLUSÕES

---

O método sol-gel mostrou-se eficiente tanto na obtenção de materiais híbridos quanto na imobilização do xerogel dos óxidos de tungstênio e de vanádio em matrizes inorgânicas de óxido hidróxido de alumínio e sílica gel.

A intercalação das moléculas orgânicas no xerogel de  $\text{WO}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$  atuou como um molde ordenando a mesofase lamelar orgânica-inorgânica, fornecendo um material com uma distância interlamelar adequada que facilitou o processo de difusão do substrato durante a reação de catálise. A hexadecilamina introduziu um caráter hidrofóbico no domínio interlamelar, o que favoreceu o processo de difusão das moléculas do substrato, favorecendo assim o processo catalítico em reações de oxidação. O material híbrido WCH mostrou boa atividade catalítica para reações de oxidação com espécies oxidantes diferentes. A atividade catalítica deste material quando se utilizou o *m*-CPBA foi altamente seletiva para ciclohexanol e *cis*-cicloocteno. Por outro lado, quando o *t*-BOOH foi usado como oxidante a reação foi altamente seletiva para a ciclohexanona. Além disso, podemos dizer que o composto WCH tem potencial como catalisador na oxidação de estireno, em comparação com outros catalisadores similares. Os mesmos testes foram realizados com o material híbrido VWCH, e este material empregado como catalisador nas reações de catálise oxidativa de hidrocarbonetos não apresentou um comportamento tão seletivo quanto ao material WCH.

Em geral, a preparação de materiais híbridos ternários pode tornar-se uma abordagem eficaz para a melhoria do desempenho funcional dessa classe de materiais e a rota de síntese adotada é uma alternativa simples e de baixo custo para a preparação de materiais híbridos ternários para fins catalíticos.

Os materiais WAl e VWAl apresentaram algumas alterações na sua organização, além de mudanças na morfologia. Há evidências de que a matriz de alumina foi recoberta com o óxido de tungstênio, o que favorece o emprego dos mesmos como catalisadores. Os estudos catalíticos demonstraram uma alta eficiência destes materiais na epoxidação do *cis*-cicloocteno e do estireno quando se utilizou *m*-CPBA como agente oxidante. Contudo, os testes catalíticos com outros oxidantes não foram satisfatórios, o que leva à conclusão de que a escolha do agente oxidante é um fator determinante para a obtenção de melhores rendimentos com este sistema.

A utilização tanto do MTES como do TEOS como precursores de sílica levaram à formação de materiais que apresentam uma estrutura organizada, a caracterização destes compósitos indica que houve a preservação da estrutura lamelar tanto do xerogel de  $V_2O_5$  quanto do  $WO_3$  em ambos os casos. Contudo, ao contrário dos compósitos obtidos com TEOS, o emprego do alcóxido MTES proporcionou a formação de partículas esféricas de sílica apenas quando a síntese foi realizada na presença do xerogel de pentóxido de vanádio. No entanto, não se observou a formação destas esferas nos compósitos obtidos com o xerogel de  $WO_3$  e MTES. Com isso, pode-se concluir que o método de síntese empregado é simples e eficiente na obtenção de materiais multicomponentes com potencial aplicação como catalisadores e que a utilização de alcóxidos adequados como precursor de sílica é fundamental para a obtenção de esferas de sílica recobertas por óxido de metal de transição.





## *VI. PERSPECTIVAS FUTURAS*

---

O emprego de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, ressonância magnética nuclear e técnicas de adsorção (BET) serão valiosas não só nos estudos de como estão organizadas os diversos componentes nos materiais híbridos e xerogéis mistos, bem como no estudo das interações W-O-Al e W-O-Si nos compósitos suportados, além dos aspectos morfológicos.

Realizar estudos sistemáticos na síntese dos materiais suportados em esferas sílica visando aumentar a homogeneidade dos materiais e elucidar o mecanismo de formação investigando a influência da acidez do meio, das proporções dos reagentes, uso de diferentes solventes, e temperatura de gelação, por exemplo. Além disso, é possível a realização de testes catalíticos, que verifiquem se os compósitos suportados em sílica atuam como bons catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos, bem como a utilização dos catalisadores obtidos neste trabalho para reações com outros substratos como, por exemplo, limoneno, benzeno, ciclododecano, entre outros.

## *VI. BIBLIOGRAFIA*

---

---

- [1] *Chemistry of the elements*, N. Greenwood, A. Earnshaw, Boston:Oxford, 2<sup>a</sup> ed., **1997**.
- [2] Departamento Nacional de Produção Mineral – Economia Mineral do Brasil, DNPM/DIRIN, **2009**.
- [3] *Rocks and minerals*, F. Pough, Boston: Houghton Mifflin Company, **1988**, 4<sup>a</sup> ed., **19**.
- [4] E. Lassner, W.D. Schubert. *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*. [S.l.]: Springer, **1999**.
- [5] C. Zamani, O. Casals, T. Andreu, J. Morante, A. Romano-Rodriguez, *Sensors and Actuators B*, **2009**, 140, 557.
- [6] S. Yoo, S. Yun, Y. Sung, K. Ahn, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 5422.
- [7] J. Zhang, X.L. Wang, H.X. Xia, C.D. Gu, Z.J. Zhao, J.P. Tu, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 6953.
- [8] A. Chemseddine, D. Babonneau e J. Livage; *J. Non-Crystalline Solids*, **1987**, 91, 271.
- [9] P. Biswas, N. Pramanik, M. Mahapatra, D. Ganguli, J. Livage, *Materials Letters*, **2003**, 57, 4429.
- [10] G.P. Ricci, Z.N. Rocha, S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, A.E.M. Crotti, P.S. Calefi, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 389,147.
- [11] J. Livage, G. Guzman; *Solid State Ionics*, **1996**, 84, 205.
- [12] L.M. Kuti, S.S. Bhella, V. Tahngadurai, *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48, 6804.
- [13] B. Gérard, G. Nowogrocki, M. Figlarz, *Solid State Ionics*, **1981**, 38, 312.
- [14] P. Judeinsten, R. Morineau, J. Livage, *Solid State Ionic*, **1992**, 51, 329.
- [15] U.O. Krasovev, M. Topi, A. Georg, A. Georg, G. Drazic, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2005**, 36, 45.
- [16] L. Feng, E. Urnezius, R.L. Luck, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, 693, 1564.
- [17] G.N. Barbosa, A.T. Bolsoni, H.P. Oliveira, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2008**, 354, 3548.
- [18] B. Weckhuysen, D. Keller; *Catal. Today*, **2003**, 78, 25.
- [19] *Inorganic Chemistry Concepts, Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, M.T. Pope, Springer-Verlag, **1983**.
- [20] Y.J. Kim, A.C. Marschilok, K.J. Takeuchi, E.S. Takeuchi, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196, 6781.

- [21] P. Adão, J.C. Pessoa, R.T. Henriques, M.L. Kuznetsov, F. Avecilla, M.R. Maurya, U. Kumar, I. Correia, *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48(8), 3542.
- [22] E.M. Guerra, K.J. Ciuffi, H.P. Oliveira, *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**, 179, 3814.
- [23] *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control*, M.B. Kocking, Academic Press, **1998**.
- [24] *Insights into speciality inorganic chemical*, D. Thompson, Royal of Society Chemistry, **1995**.
- [25] J. Livage; *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 578-593
- [26] G. Zakharova, V. Volkov; *Russ. Chem. Rev.*, **2003**, 72(4), 311.
- [27] J.N. Armor, *Catalysis Today*, **2011**, 163, 3.
- [28] *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, G.C. Bond, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford – New York, **1987**.
- [29] J.M. Thomas and W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, **2003**, 216, 298.
- [30] *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*, R.L. Augustine, New York, **1996**.
- [31] I.E. Wachs, *Catalysis Today*, **2005**, 100 79.
- [32] A.J. Brown, J. Bultitude, J.M Lawson, H.D. Winbow, S. Witek, *Raw Materials, Engineered Material Handbook*, vol 4, Ceramics and Glasses, p. 43-51, **1991**.
- [33] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 2, 129-201, John Wiley & Sons, New York. **1985**.
- [34] I. Levin, L.A. Bendersky, D.G. Brandon, M. Rühle, *Acta Mater.*, **1997**, 45(9), 3659.
- [35] A.M. Aguilar, J.G. Eon, *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 167, 203.
- [36] P.M. Forster, A.K. Cheetham, *Topics in Catalysis*, **2003**, 24, 79.
- [37] M. Fujita, Y.J. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1151.
- [38] J.M. Tanski and P.T. Wolczanski, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2026.
- [39] M. Abrantes, T.R. Amarante, M.M. Antunes, S. Gago, F.A. Almeida Paz, I. Margiolaki, A.E. Rodrigues, M. Pillinger, A.A. Valente, I.S. Gonçalves, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 6865–6873.

- [40] G. Mata, R. Trujillano, M.A. Vicente, S.A. Korili, A. Gil, C. Belver, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar, G.P. Ricci, A. Cestari, S. Nakagaki, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 124, 218.
- [41] K.S. Suslick, in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (Eds.), *The Porphyrin Handbook*, vol. 4, pp. 41–63, Academic Press, New York, **2000**.
- [42] A. L. Faria, C. Airoidi, F. G. Doro, M. G. Fonseca, M. D. Assis, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 268, 217.
- [43] X. Lu, Y. Yuan, *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 365, 180.
- [44] J. Macht, C.D. Baertsch, M. May-Lozano, S.L. Soled, Y. Wang, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, **2004**, 227, 479.
- [45] X. Chen, G. Clet, K. Thomas, M. Houalla, *Journal of Catalysis*, **2010**, 273, 236.
- [46] H. Li, W. Zhu, X.He, Q. Zhang, J. Pan, Y. Yan, *React. Kinet. Catal. Letter*, **2007**, 92, 319.
- [47] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 9, 251–266, John Wiley & Sons, New York. **1985**.
- [48] G. Sienel, R. Rieth, K.T. Rowbottom, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (on-line version), Epoxides, John Wiley & Sons, **2008**.
- [49] G.Q. Liu, G.J. Wang, Z.X. Yang, Y.W. Liu, M.X. Xu, L. Wang, *J Porous Mater*, **2010**, 17, 57.
- [50] V.R. Choudhary, D.K. Dumbre, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 375, 252–257.
- [51] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé, E. L. Pires, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 211, 1.
- [52] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 16, 480-498, John Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [53] E. Ruckenstein, Z. Chao, *Nano Lett.*, **2001**, 1, 12.
- [54] J. Livage, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 999, 178.
- [55] J.T. Szymanski, A.C. Roberts, *Canadian Mineralogist*, **1984**, 22, 681.
- [56] B. Gerand, G. Nowogrocki, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **1981**, 38, 312.
- [57] N.S.P. Bhuvanesh, S. Uma, G.N. Subbanna, J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 927.
- [58] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, **1979**, 29, 429.

- [59] J. Pfeifer, C. Guifang, P. Tekula-Buxbaum, B.A. Kiss, M. Farkas-Jahnke, K. Vadasdi, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 119, 90.
- [60] N. Neumann, M. Leavin-Elad, *Applied Catalysis A: General*, **1995**, 122, 85.
- [61] S. Kanan, Z. Lu, J. Cox, G. Bernhard, C. Tripp; *Langmuir*, **2002**, 18, 1707.
- [42] Y. Solonin; O. Khyzhun; E. Graivoronskaya; *Crystal Growth & Design*, **2001**, 1(6), 473.
- [63] F. Somma, G. Strukul, *Journal of Catalysis*, **2004**, 227, 344.
- [64] A.Y. Borissevitch, M.I. Yanovskaya, V.G. Kessler, N.I. Nikonorova, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **1998**, 12, 111.
- [65] A. Jimtaisong, R.L. Luck, *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45, 10391.
- [66] X. Yu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, 98, 70.
- [67] G.T. Chandrappa, J. Livage, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, **2006**, 36, 23.
- [68] B. Ha, K. Char, H.S. Jean, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 24434.
- [69] X.Q. Xua, H. Shena, X.Y. Xiong, *Thin Solid Films*, **2002**, 415, 290.
- [70] Y. Qu, W. Wang, L. Jing, S. Song, X. Shi, L. Xue, H. Fu, *Applied Surface Science*, **2010**, 257, 151.
- [71] E.M. Guerra, H.P. Oliveira, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2009**, 52, 315.
- [72] S. R. G. Carrazán, C. Martín, G. Solana, and V. Rives, *Langmuir*, **2001**, 17, 6968.
- [73] J.P. Chen, R.T. Yang, *Appl. Catal.*, **1992**, 80, 135.
- [74] T. Kim, A. Burrows, C.J. Kiely, I.E. Wachs, *Journal of Catalysis*, **2007**, 246, 370.
- [75] J.L. Szetu, R.L. Frost, J.T. Klopogge, S.C. Russel, W. Martens, *Thermochim. Acta*, **2000**, 362, 37.
- [76] A. Boumaza, A. Djelloul, F. Guerrab; *Powder Technology*, **2010**, 201, 177.
- [77] M.L. Guzmán-Castillo, X. Bokhimi, A. Toledo-Antonio, J. Salmones-Blásquez, F. Hernández-Beltrán, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 2099.
- [78] M. Nguefack, A.F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 5, 4279.
- [79] M. Nguefack, A.F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 4279.
- [80] J.A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Navaro, T. López, R. Gómez, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 299.
- [81] J. Li, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge, J. Guo; *Ceramics International*, **2006**, 32, 587.

- [82] K. Rakottay, A. Kaszonyi; *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 367, 32.
- [83] Y. He, Z. Wu, L. Fu, C. Li, Y. Miao, L. Cao, H. Fan, B. Zou, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4039.
- [84] G. Alexandre, J. Ramirez, G. Busca, *Langmuir*, **1998**, 14, 630.
- [85] Q. Lin, K. Shimizu, A. Satsuma; *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 365, 55.
- [86] M. Gimenes; L. Profeti; T. Lassali; C. Graeff; H. Oliveira; *Langmuir*, **2001**, 17, 1975.
- [87] E.C. Zampronio, T.A.F. Lassali, H.P. Oliveira, *Electrochimica Acta*, **2005**, 51, 257.
- [88] G.K. Priya, P. Padmaja, G.K. Warriar, A.D. Damodaran, G. Aruldahas, *J. Materials, Science Letters*, **1997**, 16, 1584.
- [89] J.L. Gurav, A.V. Rao, U.K.H. Bangi, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 471, 296.
- [90] *Sol-gel science – The physics and chemistry of sol-gel processing*, C.J. Brinker, G.W. Scherer, Academic Press: California, **1990**.
- [91] S. Cui, Y. Liu, M. Fan, A.T. Cooper, B. Lin, X. Liu, G. Han, X. Shen, *Materials Letters*, **2011**, 65, 606.
- [92] A.C. Pierre, G.M. Pajonk, *Chem.Rev.*, **2002**, 102, 4243.
- [93] A.V. Rao, R.R. Kalesh, D.P. Amalnerkar, T. Seth T, *J. Porous Mater*, **2003**, 10, 23.
- [94] D.Y. Nadargi, A.V. Rao, *Journal of Alloys and Compounds*, **2009**, 467, 397.
- [95] J. Gallardo, P. Galliano, *J. Sol-Gel Sci.Technol.*, **2000**, 19, 393.
- [96] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **1982**, 48, 47.
- [97] E.J. Nassar, Y. Massaddeq, S.J.L. Ribeiro, *Quim. Nova*, **2002**, 25(1), 27.
- [98] A.A.S. Alfaya, L.T. Kubota, *Química Nova*, **2002**, 25(5), 835.
- [99] M.A.U. Martines, E. Pecoraro, J.A. Simoneti, M.R.Davolos, M. Jafelicci Jr., *Separation Science ans Technology*, **2000**, 35, 287.
- [100] C.A.P. Leite, E.F. de Souza, F. Galembeck, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, 12, 519.
- [101] W. Stöber, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- [102] A.K. Van Helden, J.W. Jansen, A. Vrij, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1981**, 81, 354.
- [103] G.H. Bogush, C.F. Zukoski, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1990**, 142, 19.
- [104] G. Büchel, K.M. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1037.
- [105] T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1989**, 132, 13.
- [106] T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1991**, 145, 557.
- [107] B. Karmakar, G. De, D.Kundu, D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, 135, 29.



- [108] H. Izutsu, F. Mizukami, P.K. Nair, Y. Kiyozumi, K. Maeda, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 767.
- [109] T. Kawaguchi, K. Ono, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, 121, 383.
- [110] B. Karmakar, G. De, D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, 272, 119..
- [111] A. Arkhireeva, J.N. Hay, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 3122.
- [112] J.Y. Choi, C.H. Kim, D.K. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 81, 1184.
- [113] Y. Ma, M. Kanezashi, T. Tsuru, *J. Sol-Gel Sci Technol*, **2010**, 53, 93.
- [114] M. Wada, K. Kamiya, H. Nasu, *Phys. Chem. Glasses*, **1992**, 33(2), 56.
- [115] G. Barbosa, C. Graeff, H. Oliveira, *Eclética Química*, **2005**, 30(2), 7.
- [116] R.Ueda, J. Kobayashi, *J. Phys. Rev.*, **1953**, 91, 1565.
- [117] G. Barbosa, H. Oliveira, *J. Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352, 3009.
- [118] V. Hulea, E. Dumitriu, *Appl. Catal. A Gen.*, **2004**, 277, 99.
- [119] H. Vrubel, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci F.S. Nunes, S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 368, 139.
- [120] S.T. Castaman, S. Nakagaki, R.R. Ribeiro, K.J. Ciuffi, S.M. Drechsel, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **2009**, 300, 89.
- [121] K.A.D.F. Castro, M. Halma, G.S. Machado, G.P. Ricci, G.M. Ucoski, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, 21(7), 1329.
- [122] X. Yu, L. Xu, X. Yang, Y. Guo, K. Li, J. Hu, W. Li, F. Ma, Y. Guo, *Applied Surface Science*, **2008**, 254, 4444.
- [123] S. Nakagaki, F.L. Benedito, F. Wypych, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 217, 121.
- [124] R. Rinaldi, U. Schuchardt, *J. Catal.* **2004**, 227, 109-116.
- [125] G.N. Barbosa, T.C.O. Mac Leod, D.F.C. Guedes, M.D. Assis, H.P. Oliveira, *J. Sol-Gel Sci Technol*, **2008**, 46, 99.
- [126] B.M. Reddy, K. Narsimha, P.K. Rao, V.M. Mastikhin, *Journal of Catalysis*, **1989**, 118, 22.
- [127] M. Silva, B. Castro, J.L. Figueiredo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 258, 327.
- [128] R.A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**, 340.
- [129] U. Schuchardt, W. Carvalho, E.V. Spinacé, *Synlett*, **1993**, 10, 713.
- [130] A.Q. Yang, C. Li, S. Yuan, J. Li, P. Ying, Q. Xin, W. Shi, *Journal of Catalysis*, **1999**, 183, 128

